

纳米碳管阵列场发射电流密度的理论数值优化^{*}

王新庆[†] 李 良 褚宁杰 金红晓 葛洪良

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江省磁学重点实验室, 杭州 310018)

(2007 年 12 月 19 日收到, 2008 年 3 月 18 日收到修改稿)

以纳米碳管阵列为研究对象, 利用镜像悬浮球模型及 Fowler-Nordheim 电流密度公式, 对纳米碳管阵列的场发射电流密度进行计算, 进而综合考虑场发射增强因子及场发射电流密度对纳米碳管阵列场发射性能进行定量优化. 参考碳管阵列场发射电流密度最大值及场发射增强因子, 表明当纳米碳管阵列间距为碳管高度十分之一时, 纳米碳管阵列的场发射性能得到优化. 与以前的理论估算结果相比, 优化的阵列间距进一步减小. 当纳米碳管间距过大, 场发射增强因子增加, 而场发射电流密度会在更大程度上减小; 当纳米碳管密度较大时, 场发射增强因子受到静电屏蔽的影响而急剧下降.

关键词: 纳米碳管, 场发射, 增强因子, 电流密度

PACC: 7210, 7220H, 7390

1. 引 言

纳米碳管具有独特的准一维结构、超强的力学性能以及良好的导电性, 使其在场发射领域具有其他材料所不可比拟的优势, 目前对纳米碳管在场发射方面的研究已经成为国内外研究的热点^[1-5], 而且最有希望最先实现产业化. 纳米碳管具有非常大的长径比 (10^2-10^3) 以及纳米量级的曲率半径 ($0.1-100$ nm), 易在尖端附近形成强大的局域电场, 从而使表面势垒大大降低, 电子可以通过隧道效应比较容易穿过势垒而逸出表面, 形成场发射电子^[6,7]. 因此纳米碳管可以在较小的电压下获得较大的发射电流密度, 使其在场发射方面具有巨大的潜在应用前景, 有望成为下一代在场发射电子源、场发射平面显示器以及场发射器件等领域广泛应用的场发射体^[8,9].

实验中对纳米碳管场发射性能测试主要集中在对纳米碳管阵列的场发射各种性能的研究和探索, 所以有必要对纳米碳管阵列的场发射性能进行理论方面的计算和分析, 进而可以进一步理解并指导相关的实验研究工作. Zheng 等^[7]利用量子力学模型研究单根纳米碳管的场发射性能, 结果发现在碳

管的顶端会发生强烈的电场穿透效应, 使势垒急剧降低, 最终可以获得较低的工作电压以及较高的发射电流密度. Zhou 等^[10-12]分别对开口和封闭单壁纳米碳管的发射势垒以及场发射性能进行了模拟计算, 研究发现开口的单壁纳米碳管的场发射性能明显好于封闭的单壁纳米碳管. 目前对于纳米碳管阵列场发射性能方面的实验研究也取得了一定的进展, 实验发现纳米碳管阵列的间距会严重影响纳米碳管的场发射性能^[13-16]. 当纳米碳管间距与碳管高度相差 (1—2 倍) 时, 纳米碳管阵列的场发射性能最佳. 在以前的工作中^[17-21], 利用镜像悬浮球模型对纳米碳管阵列场发射性能进行理论估算优化, 但是不能精确地获得相关的数值优化结论, 只能近似地得到纳米碳管阵列的场发射增强因子的变化趋势, 结果显示阵列排列形状及阵列数目对纳米碳管阵列场发射性能的影响较小. 通过对场发射增强因子的估算, 得到碳管阵列场发射的最佳间距为碳管高度的二分之一^[21].

场发射增强因子以及场发射电流密度是判断材料是否适合作为场发射体的两个关键参数, 在以往的研究工作中, 我们只考虑了场发射增强因子, 而忽略了场发射电流密度. 本文将利用 Fowler-Nordheim 电流密度公式对纳米碳管阵列的场发射电流密度进

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 30647149, 20571067 和 20601024) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wxqnano@cjl. edu. cn

行讨论. 最终实现对纳米碳管场发射性能进行数值理论优化, 对实验工作具有指导意义.

2. 计算与讨论

目前用作场发射器件的纳米碳管大多数都是半导体, 与我们讨论的情况有些不同, 但是由于纳米碳管的高度与电场板极之间的距离相差太大, 基本不会影响该模型的建立以及后续的模拟计算. 采用和以前相同的镜像悬浮球模型^[17-21], 其中假设所有纳米碳管都是金属性的, 且与负极板相连可以认为电势为零, 而阳极板电势设为 V_a , 满足 $V_a = E_m d$. 设纳米碳管阵列以正方形排列, 间距为 R . 在不考虑极板间距影响的条件下, 以计算镜像球的中心位置为原点, 分别建立坐标系, 则两层小球的坐标可以分别表示为 $(xR, yR, 0)$ (xR, yR, h) . 利用以前的计算方法^[17-21], 考虑所有镜像电荷对原点附近点 (r, θ, φ) 电势的作用, 可以得到两层带电小球对计算小球的电势贡献为

$$\varphi(r, \theta) = \frac{-Q}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{r}{2h}\right) + \frac{-QK}{4\pi\epsilon_0 R} + E_m h + \frac{-P}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta + E_m r \cos\theta,$$

其中 $K = \sum_{x=0}^L \sum_{y=1}^L \left[\frac{4}{x^2 + y^2} - \frac{4}{\sqrt{x^2 + y^2 + (2N)^2}} \right]$. 则纳米碳管阵列场增强因子均可以表示为 $\beta = \frac{h}{\rho} \left(\frac{1}{1+W} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+W} \right)^2 + 3$, 其中 $W \left(\equiv \frac{\rho K}{R} \right)$ 也是 R 的函数.

当纳米碳管排列比较密集时, 纳米碳管顶端的电荷会发生相互强烈的库仑排斥作用, 在很大程度上削弱和降低了碳管尖端的实际电场强度, 使场发射性能降低, 场增强因子变小; 反之当阵列排列较稀疏时, 纳米碳管的场发射因子不会有太大变化. 以前研究发现当碳管间距大于高度一半时, 场发射增强因子基本保持不变, 而甚小于碳管高度, 场发射增强因子随阵列间距的减小而急剧减小^[17-21]. 在本工作中假设纳米碳管的长径比为 1000, 可以得到正方形排列的不同阵列数目纳米碳管阵列的场发射增强因子随碳管间距的变化曲线, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出阵列数目基本不会改变场发射增强因子的变化趋势, 但是碳管间距对纳米碳管阵列的场增强因子有显著的影响. 通过对不同数目的碳管阵列的场发射增强因子的对比, 可以看出阵列数目对场发射

增强因子的影响较小. 当阵列间距一定时, 场发射增强因子会随着阵列数目的增加而不断减小, 但是场发射增强因子随阵列间距的变化趋势基本不变. 而当碳管间距为高度的十分之一到二分之一之间时, 场发射增强因子基本保持在 900 以上, 表明纳米碳管具有较强的发射电子能力. 在以前的工作中^[21], 我们通过保证最大的场发射增强因子并减小碳管间距, 估算得到了纳米碳管阵列的场发射优化条件.

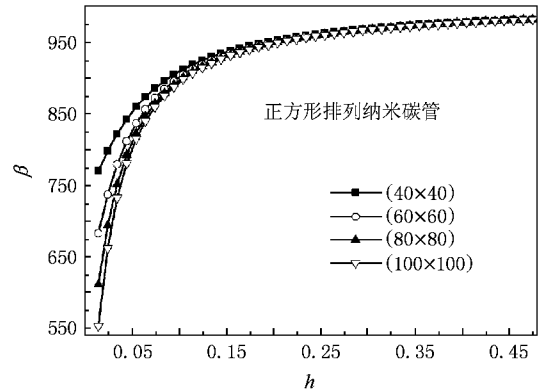


图 1 不同数目的纳米碳管阵列(正方形排列)的场发射增强因子随阵列间距的变化

但是上面估算的纳米碳管阵列场发射优化结论缺乏理论依据, 随后我们利用 Fowler-Nordheim 电流密度公式对纳米碳管阵列场发射电流密度进行评估. 以正方形排列的纳米碳管为例, 将场发射电流密度定义为 $J = \frac{j_s}{R^2}$, 其中 j_s 是通过单根纳米碳管的电流密度, s_r 为单根纳米碳管顶端的有效发射面积且设有效面积 s_r 为定值, R 为相邻纳米碳管之间的间距. 若令 $n = \frac{1}{R}$, 则 $J = n^2 s_r j_s$. 若直接求解电流密度的解析解有较大困难, 因此转为对电流密度的最大值进行求解. 为了进一步求解电流密度 J 的最大值, 则有

$$\frac{\delta J}{\delta n} = 0 \Rightarrow 2j + n \frac{\delta j}{\delta n} = 0. \quad (1)$$

利用 Fowler-Nordheim 公式 $j = \frac{AE^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2} s(\gamma)}{E}\right)$, 其中 $A = 1.54 \times 10^{-6}$, $B = 6.83 \times 10^7$, φ (eV) 是纳米碳管尖端的功函数, $s(\gamma) \approx 1$ (修正因子, 详见 Fowler-Nordheim 公式资料, 但可略去), E (V/cm) 为纳米碳管尖端的电场强度, $E = \beta E_m$, 场发射增强因子 β 是 n (或 R) 的函数. 代入上面的

Fowler-Nordheim 公式,可以得到

$$j = \frac{AE^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right),$$

进一步对上式两边求导可以得到下式:

$$\frac{\delta j}{\delta n} = 2 \frac{AE}{\varphi} \frac{\delta E}{\delta n} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right) + \frac{AE^2}{\varphi} \left(\frac{B\varphi^{3/2}}{E^2} \frac{\delta E}{\delta n}\right) \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right).$$

将 j 和 $\frac{\delta j}{\delta n}$ 代入(1)式可得

$$2 \frac{AE^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right) + 2n \frac{AE}{\varphi} \frac{\delta E}{\delta n} \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right) + n \frac{AE^2}{\varphi} \left(\frac{B\varphi^{3/2}}{E^2} \frac{\delta E}{\delta n}\right) \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right) = 0,$$

化简得

$$2E^2 + 2nE \frac{\delta E}{\delta n} + nB\varphi^{3/2} \frac{\delta E}{\delta n} = 0,$$

即 $2E^2 + [2nE + nB\varphi^{3/2}] \frac{\delta E}{\delta n} = 0$. 又因为 $E = \beta E_m$,

可将上式表示为

$$\alpha(\beta E_m)^2 + [2n\beta E_m + nB\varphi^{3/2}] \frac{\alpha(\beta E_m)}{\delta n} = 0,$$

即 $2\beta^2 E_m + [2n\beta + nB\varphi^{3/2}] \frac{\delta \beta}{\delta n} = 0$, 最终得到

$$\frac{\delta \beta}{\delta n} = -\frac{2E_m \beta^2}{n[2E_m \beta + B\varphi^{3/2}]} \quad (2)$$

对于碳材料来说,功函数大概在 5 eV,而场发射的研究中宏观电场 $E_m \approx 10^4 - 10^5$ (V/cm). 若 $E_m = 10^4$ (V/cm),代入(2)式可得

$$\frac{\delta \beta}{\delta n} = -\frac{2 \times 10^4 \beta^2}{n[2 \times 10^4 \beta + 6.83 \times 10^7 \times 5^{1.5}]} = -\frac{\beta^2}{n[\beta + 5.6 \times 10^3]}$$

因为 $n = \frac{1}{R}$,再代入上式中,有

$$\frac{\delta \beta}{\alpha\left(\frac{1}{R}\right)} = -\frac{\beta^2}{R[\beta + 5.6 \times 10^3]}$$

化简可得

$$\frac{\delta \beta}{\delta R} = \frac{\beta^2}{R[\beta + 5.6 \times 10^3]} \quad (3)$$

假设纳米碳管的长径比为 1000,根据以前的镜像悬浮球模型的计算结果^[20]: $\beta = \frac{h}{\rho} + 3.5 - W =$

$\beta_0 - W$,则场发射因子应调整为 $\beta = 1003.5 - W$.

代入(3)式可得

$$\frac{\delta W}{\delta R} = \frac{(1003.5 - W)^2}{R[1003.5 + 5600 - W]} \quad (4)$$

当纳米碳管排列比较密集时,纳米碳管顶端的电荷会发生相互强烈的库仑排斥作用,在很大程度上削弱和降低了碳管尖端的实际电场强度,使场发射能力降低,发射的电子数大大减小,从而降低了场发射电流密度.反之当阵列排列较稀疏时,虽然纳米碳管阵列的场发射因子趋向于单根纳米碳管的情况,达到最大值,单根碳管释放的电子最多.但是随碳管间距的增大,又没有足够数目的纳米碳管得到足够大的场发射电流密度.根据上面的碳管阵列场发射电流密度的最大值计算公式(4),只要找到公式两端函数随阵列间距变化曲线的交点,就可以判断纳米碳管阵列场发射电流密度取最大值的条件.图2中给出正方形排列的不同阵列数目纳米碳管阵列的场发射电流密度最大值随阵列间距的变化情况,其中相同标识的曲线分别代表(4)式中的左右两端的变化曲线.从图2中可以看出相同标识的两条曲线基本上都在 $R = \frac{1}{10}h$ 处存在交点,说明场发射电

流密度在该位置达到最大值.对比图1,在 $R = \frac{1}{10}h$ 时,场发射增强因子为 900,相对于纳米碳管场发射增强因子最大值(即单根长径比:1000)来说变化较小.因此,在综合考虑场发射增强因子以及场发射电流密度的基础上,在碳管间距为高度 $R = \frac{1}{10}h$ 时,可以将纳米碳管阵列的场发射性能得到优化:可以保证得到较大的尖端电场使足够多的电子得以顺利地发射,又有足够数目的纳米碳管来保证获得较高的场发射电流密度,提高发射体的工作效率.另外,从图2中还可以看出纳米碳管阵列数目对场发射电流密度的最值影响较小.值得一提的是相同的纳米碳管场发射性能优化结论也适用于六边形排列的纳

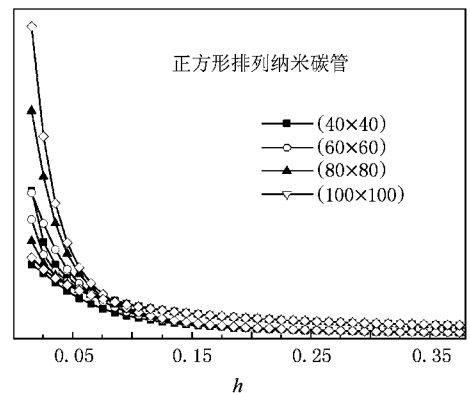


图2 不同数目的纳米碳管阵列(正方形排列)场发射电流密度最大值随阵列间距的变化

米碳管阵列,也适用于具有较大长径比的其他准一维纳米材料.

3. 结 论

利用镜像悬浮球模型及 Fowler-Nordheim 电流密度公式,对纳米碳管阵列的场发射电流密度进行讨论,从而对纳米碳管阵列场发射性能进行理论数值

优化.综合考虑纳米碳管阵列的场发射增强因子及电流密度,结果表明当碳管间距为碳管高度十分之一时,纳米碳管阵列的场发射性能得到优化.这样即可以保证得到较大得尖端电场使足够多的电子得以顺利得发射,又有足够数目的纳米碳管来保证获得较高的发射电流密度,提高纳米碳管发射体的工作效率.

- [1] Duan X , Niu C , Sahi V , Chen J , Parce J W , Empedocles S , Goldman J L 2003 *Nature* **425** 274
- [2] Goldberger J , He R , Zhang Y , Lee S , Yan H , Choi H J , Yang P 2003 *Nature* **422** 599
- [3] Song J H , Zhang G M , Zhang Z X , Sun M Y , Xue Z Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 (in Chinese) [宋教花、张耿民、张兆祥、孙明岩、薛增泉 2004 物理学报 **53** 4392]
- [4] Zhang W , Xi Z H , Xue Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7165 (in Chinese) [张 、奚中和、薛增泉 2007 物理学报 **56** 7165]
- [5] Zhang Z X , Hou S M , Zhao X Y , Zhang H , Sun J P , Liu W M , Xue Z Q , Shi Z J , Gu Z N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰、张浩、孙建平、刘惟敏、薛增泉、施祖进、顾镇南 2002 物理学报 **51** 434]
- [6] Buldum A , Lu J P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 236801
- [7] Zheng X , Chen G H , Li Z , Deng S , Xu N 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803
- [8] Zhao Q , Zhang H Z , Zhu Y W , Feng S Q , Sun X C , Xu J , Yu D P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 203115
- [9] Ma Y P , Shang X F , Gu Z Q , Li Z H , Wang M , Xu Y B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6701 (in Chinese) [马燕萍、尚学府、顾智企、李振华、王森、徐亚伯 2007 物理学报 **56** 6701]
- [10] Zhou G , Duan W H , Gu B G 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 12600
- [11] Zhou G , Wu J , Duan W H , Gu B G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035405
- [12] Zhou G , Duan W H , Gu B G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 095504
- [13] Teo K B K , Chhowalla M , Amaratunga G A J , Mlne W I , Pirio G , Legagneux P , Wyczisk F , Pribat D , Hasko D G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2011
- [14] Choi J H , Choi S H , Han J H , Too J B , Park C Y , Jung T , Yu S G , Han I T , Kim J M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 487
- [15] Nilsson L , Groening O , Emmenegger C , Kuettel O , Schaller E , Schlapbach L , Kind H , Bonard J M , Kem K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2071
- [16] Suh J S , Jeong K S , Lee J S , Han I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392
- [17] Wang X Q , Wang M , Ge H L , Chen Q , Xu Y B 2005 *Physica E* **30** 101
- [18] Wang X Q , Wang M , Li Z H , Yang B , Wang F F , He P M , Xu Y B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1347 (in Chinese) [王新庆、王森、李振华、杨兵、王凤飞、何丕模、徐亚伯 2005 物理学报 **54** 1347]
- [19] Wang M , Shang X F , Li Z H , Wang X Q , Xu Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 797 (in Chinese) [王森、尚学府、李振华、王新庆、徐亚伯 2006 物理学报 **55** 797]
- [20] Wang X Q , Wang M , Li Z H , Chen Q , Xu Y B , He P M 2005 *Ultramicroscopy* **102** 181
- [21] Luo M , Wang X Q , Ge H L , Wang M , Xu Y B , Chen Q , Li L P , Chen L , Guan G F , Xia J , Jiang F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6061 (in Chinese) [罗敏、王新庆、葛洪良、王森、徐亚伯、陈强、李利培、陈磊、管高飞、夏娟、江丰 2006 物理学报 **55** 6061]

Theoretical optimization for field emission current density from carbon nanotubes array^{*}

Wang Xin-Qing[†] Li Liang Chu Ning-Jie Jin Hong-Xiao Ge Hong-Liang

(Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetism , College of Materials Science and Engineering , China Jiliang University , Hangzhou 310018 , China)

(Received 19 December 2007 ; revised manuscript received 18 March 2008)

Abstract

With the help of the floating sphere mirror image model and the Fowler-Nordheim equation , the emission current density from carbon nanotube was calculated in this paper. Taking the field enhancement factor and the emission current density into account , the field emission of carbon nanotube array was optimized in theory. The result showed that the field emission from carbon nanotube array is maximal when the intertube distance is equal to one tenth of the tube height , which is a little smaller than the previous result. When the intertube distance is larger , the field enhancement factor increases , but the emission current density decreases even more rapidly with increasing intertube distance. For carbon nanotube arrays with higher array density , the field enhancement factor decreases greatly with the decreasing intertube distance due to the screening of the electric field.

Keywords : carbon nanotube , field emission , enhancement factor , current density

PACC : 7210 , 7220H , 7390

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647149 , 20571067 and 20601024).

[†] Corresponding author. E-mail : wxqnano@cjlu.edu.cn (X. Q. Wang)